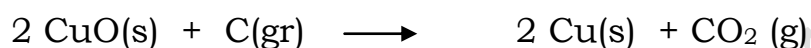


Filière SMP/SMC – S1
Thermochimie - Série N°2

Exercice 1

Considérons la réaction entre l'oxyde de cuivre (II) et le carbone.

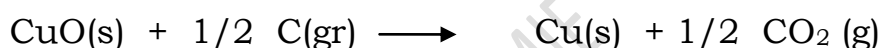


1- Déterminer l'avancement maximal de cette réaction lorsqu'on part initialement des mélanges suivants :

a- 0,02 mol de CuO(s) et 0,05 mol de C(gr),

b- 0,1 mol de CuO(s) et 0,05 mol de C(gr).

2- L'avancement serait-il le même si on considère la réaction :



Exercice 2

1- Dans un calorimètre contenant une masse d'eau $m_1 = 600 \text{ g}$ à 25°C , on introduit une masse d'eau $m_2 = 800 \text{ g}$ à la température de 90°C . A l'équilibre thermique, la température du système (eau + calorimètre) est de 58°C . Quelle est la capacité calorifique C du calorimètre ?

2- On réalise, dans ce calorimètre, initialement vide, à 25°C et $P = 1\text{bar}$, la combustion de 330 mg de glycine solide, de formule $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$, dans $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de dioxygène. La variation de température relevée est de $5,84^\circ\text{C}$. En négligeant la quantité de chaleur absorbée par les produits de la réaction, déterminer la chaleur de combustion produite par le système.

3- Ecrire la réaction de combustion de la glycine solide sachant qu'elle produit du diazote $\text{N}_2 \text{ (g)}$, du dioxyde de carbone $\text{CO}_2 \text{ (g)}$ et de l'eau $\text{H}_2\text{O (liq)}$.

4- Dresser le tableau d'avancement et calculer la valeur de l'avancement maximal ξ_{max} .

5- En déduire l'enthalpie standard de combustion de la glycine solide à 298 K .

6- Déterminer l'enthalpie standard de formation de la glycine solide à 298 K .

Données :

- Masses molaires (en g.mol^{-1}) : $\text{C} : 12$; $\text{H} : 1$; $\text{O} : 16$; $\text{N} : 14$.

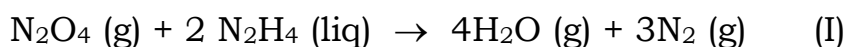
- Capacité calorifique massique de l'eau : $4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$

- Enthalpies standard de formation à 298 K (en kJ.mol^{-1}) :

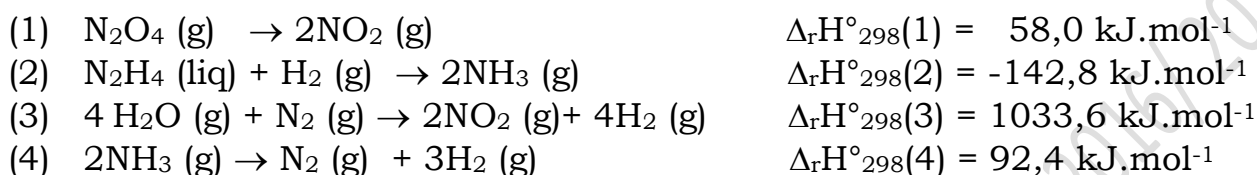
$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \quad ; \quad \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}) = -285,8$$

Exercice 3

La propulsion des fusées est assurée par des moteurs utilisant l'énergie libérée par la réaction entre l'hydrazine liquide et le tétraoxyde de diazote N_2O_4 gazeux selon l'équation bilan :



1- Déterminer à 298 K l'enthalpie standard de cette réaction, $\Delta_r H^\circ_{298}(I)$, à partir des enthalpies standard des réactions suivantes données à 298K :



2- Déterminer la variation de l'énergie interne $\Delta_r U^\circ_{298}(I)$ de la réaction.

3- A 298K, la réaction est-elle plus exothermique à volume constant ou à pression constante ? Justifier.

4- Calculer la valeur de l'enthalpie standard de formation de l'hydrazine liquide, $\Delta_f H^\circ_{298}(N_2H_4, liq)$.

5- On fait réagir 1,28 g de $N_2H_4 (liq)$ avec la quantité nécessaire de $N_2O_4 (g)$ à 298K et à volume constant, calculer la quantité de chaleur dégagée par le système.

Données

- Enthalpies standard de formation, à 298 K en kJ.mol^{-1} :

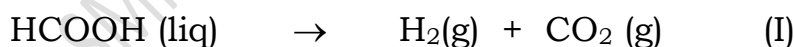
$$\Delta_f H^\circ(H_2O, g) = -241,8 ; \Delta_f H^\circ(N_2O_4, g) = 9,2$$

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$

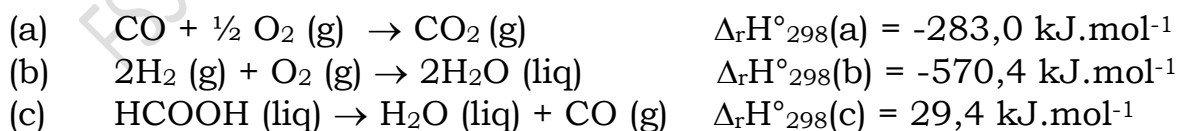
- Masses molaires en g.mol^{-1} : $N : 14 ; H : 1$.

Exercice 4

On considère la réaction de décomposition de l'acide méthanoïque liquide en dioxyde de carbone gazeux et en dihydrogène gazeux selon la réaction :



1- Déterminer à 298 K l'enthalpie standard de cette réaction, $\Delta_r H^\circ_{298}(I)$, à partir des enthalpies standard des réactions suivantes :



2- Etablir un cycle de Hess permettant de déterminer l'enthalpie standard de formation de $HCOOH$ gazeux :

a- à partir des enthalpies de liaison ;

b- à partir des enthalpies de combustion.

c- Calculer sa valeur dans les deux cas précédents et conclure.

3- Calculer l'enthalpie standard de vaporisation de HCOOH.

Données :

- Enthalpies standard de formation (en kJ.mol^{-1}):

$$\Delta_f H^\circ (\text{HCOOH, liq}) = -425,1 ; \Delta_f H^\circ (\text{C, g}) = 717.$$

- Enthalpies standard de combustion à 298 K (en kJ.mol^{-1}) :

$$\Delta_c H^\circ (\text{HCOOH, g}) = -317,0 ; \Delta_c H^\circ (\text{C, gr}) = -393,5 ; \Delta_c H^\circ (\text{H}_2, \text{g}) = -285,2.$$

- Enthalpies standard de liaison (en kJ.mol^{-1})

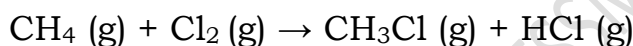
$$\Delta_l H^\circ (\text{C-H}) = -415 ; \Delta_l H^\circ (\text{C-O}) = -350 ; \Delta_l H^\circ (\text{H-H}) = -436 ;$$

$$\Delta_l H^\circ (\text{C=O}) = -724 ; \Delta_l H^\circ (\text{O=O}) = -464 ; \Delta_l H^\circ (\text{O-H}) = -463.$$



Exercice 5

Soit la réaction suivante à 298K,



1- Calculer son enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ_{298}$.

2- Calculer l'enthalpie de la liaison C-H à 298 K.

3- Calculer l'enthalpie standard de sublimation du carbone à 298K.

Données:

- Enthalpies standard de formation à 298 K (en kJ.mol^{-1})

$$\Delta_f H^\circ_{298} (\text{CH}_4, \text{g}) = -74,8 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta_f H^\circ_{298} (\text{CH}_3\text{Cl, g}) = -83,6 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298} (\text{HCl, g}) = -91,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

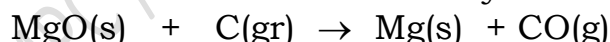
- Enthalpies standard de liaison à 298 K (en kJ.mol^{-1})

$$\Delta_l H^\circ_{298} (\text{Cl-Cl}) = -242,4 \text{ kJ. mol}^{-1} \quad \Delta_l H^\circ_{298} (\text{C-Cl}) = -326,0 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

$$\Delta_l H^\circ_{298} (\text{H-Cl}) = -430,5 \text{ kJ. mol}^{-1} \quad \Delta_l H^\circ_{298} (\text{H-H}) = -434,7 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

Exercice 6

On considère la réaction de réduction de l'oxyde de magnésium par le carbone :



Selon la température, le métal obtenu est solide, liquide ou gazeux. Sous la pression de 1 bar, le magnésium fond à 651°C et bout à 1107°C .

Déterminer l'enthalpie standard de cette réaction à la température $T = 700^\circ\text{C}$.

Données :

- Enthalpies standard de formation à 298 K (en kJ.mol^{-1})

$$\Delta_f H^\circ (\text{CO, g}) = -110,52 ; \Delta_f H^\circ (\text{MgO, s}) = -601,83$$

- Capacités calorifiques à pression constante (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

$$C_p(\text{Mg, s}) = 23,89 ; C_p(\text{Mg, liq}) = 32,51$$

$$C_p(\text{CO, g}) = 29,31 + 3,07.10^{-3}T ; C_p(\text{MgO, s}) = 37,42 + 0,37.10^{-3}T.$$

$$C_p(\text{C, graphite}) = 11,29 + 10,87.10^{-3}T.$$

- Enthalpie standard de fusion du magnésium :

$$\Delta_{\text{fus}} H^\circ (\text{Mg}) = 8.96 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Exercices à faire chez soi

Exercice I

On dispose à 25°C des enthalpies standard de combustion du carbone graphite $\Delta_c H^\circ_1 = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, du soufre solide $\Delta_c H^\circ_2 = -297,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et du sulfure de carbone CS_2 liquide $\Delta_c H^\circ_3 = -1109 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

1- Ecrire les réactions de combustion de ces trois composés en considérant que les produits formés au cours de la combustion sont CO_2 et/ou SO_2 à l'état gazeux.

2- Déterminer l'enthalpie standard de formation de $\text{CS}_2(\text{liq})$ à 25°C.

3- A partir des données suivantes :

- Enthalpie standard de formation de $\text{C}(\text{g})$: $\Delta H^\circ_4 = 74,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

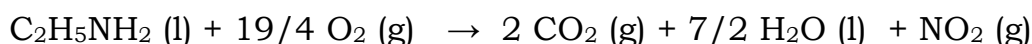
- Enthalpie standard de formation de $\text{S}(\text{g})$: $\Delta H^\circ_5 = 280,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- Enthalpie standard de vaporisation de CS_2 : $\Delta H^\circ_6 = 26,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Calculer l'enthalpie de liaison $\text{S}=\text{C}$ dans CS_2 (de formule développée $\text{S}=\text{C}=\text{S}$).

Exercice II

On considère la réaction de combustion de l'éthylamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ liquide à 298K et 1bar :



1- Calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion à 298K.

2- Calculer la chaleur qui accompagne la combustion de 10^{-2} mole d'éthylamine.

3- Dans une bombe calorimétrique, récipient indéformable et fermé en acier, porté à 298K, on brûle 10^{-2} mole d'éthylamine en présence de la quantité nécessaire d'oxygène. Quelle est la quantité de chaleur mise en jeu ?

4- a- A partir des enthalpies de liaison, déterminer l'enthalpie standard de formation de l'éthylamine à l'état gazeux à 298K.

b- En déduire l'enthalpie de vaporisation $\Delta_v H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)$ de l'éthylamine à 298K.

5- Calculer l'enthalpie standard de la réaction de combustion à 400K sachant qu'à cette température tous les constituants sont à l'état gazeux.

Données : Les gaz sont supposés parfaits ; $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Composé	$\text{CO}_2 (\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 (\text{l})$	$\text{NO}_2 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{C} (\text{g})$
$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}} (\text{kJ/mol})$	-394	-74	33	-286	716

Liaison	H-H	$\text{N} \equiv \text{N}$	C-H	N-H	C-C	C-N
$\Delta_l H^\circ_{298\text{K}} (\text{kJ/mol})$	-436	-946	-415	-390	-345	-293

- Chaleur latente de vaporisation de H_2O à 298K : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- Capacités calorifiques molaires à pression constante $C_p (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$

$C_p(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2, \text{g}) = 7$; $C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 29$; $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 34$;

$C_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 40$; $C_p(\text{NO}_2, \text{g}) = 37$.

- Formule développée de l'éthylamine:

